



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 55 543 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
H 01 M 8/02
C 08 J 5/22
C 08 G 61/12

②① Aktenzeichen: 101 55 543.1
②② Anmeldetag: 12. 11. 2001
④③ Offenlegungstag: 28. 5. 2003

DE 101 55 543 A 1

⑦① Anmelder:
Sartorius AG, 37075 Göttingen, DE

⑦④ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

⑦② Erfinder:
Melzner, Dieter, 37075 Göttingen, DE; Kiel, Suzana,
37073 Göttingen, DE; Mähr, Ulrich, 14052 Berlin,
DE; Reiche, Annette, 06254 Zöschen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
US 55 25 436 A
US 48 14 399 A
WO 01 18 894 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Protonenleitende Elektrolytmembran, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Membran enthaltende Brennstoffzelle

⑤⑦ Es wird eine protonenleitende Elektrolytmembran zur Verfügung gestellt, umfassend mindestens ein Basismaterial und mindestens ein Dotierungsmittel, welches das Reaktionsprodukt von einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, welches eine acide Hydroxylgruppe aufweist, oder das Kondensationsprodukt dieser Verbindung mit einer mehrbasigen Säure. Die Elektrolytmembran kann in einem einstufigen Verfahren hergestellt werden, wobei auf gefährliche und umweltbelastende Materialien verzichtet werden kann. Nachträgliches Dotieren der Membran, z. B. im Rahmen des Zusammenbaus der MEA, ist nicht ausgeschlossen. Die Elektrolytmembran weist eine hohe und konstante mechanische Stabilität und Flexibilität, ausgezeichnete chemische und thermische Beständigkeit und eine hohe konstante Leitfähigkeit auf. Die Membran kann in einer Brennstoffzelle in einem weiten Temperaturbereich von beispielsweise 50°C bis über 200°C eingesetzt werden, wobei die Brennstoffzelle eine hohe und konstante Leistung über den gesamten Temperaturbereich zeigt.

DE 101 55 543 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Elektrolytmembran. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine protonenleitende Elektrolytmembran mit hoher Leitfähigkeit, hoher mechanischer und chemischer Stabilität, hoher Flexibilität und thermischer Beständigkeit, die in Brennstoffzellen in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden kann. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der protonenleitenden Elektrolytmembran sowie eine Brennstoffzelle, welche die erfindungsgemäße Elektrolytmembran enthält.

[0002] Zur stationären und mobilen Stromgewinnung, z. B. für Straßenfahrzeuge, in der Raumfahrt, in Kraftwerken etc. werden in zunehmenden Maße Brennstoffzellen als mögliche Stromquelle untersucht und entwickelt. Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, in dem chemische Energie direkt, d. h. nicht auf dem Umweg über thermische Energie, in elektrische Energie umgewandelt wird. Die Einzelzelle besteht dabei aus zwei invarianten Elektroden, zwischen denen sich ein invarianter Elektrolyt befindet. Die Brennstoffzelle liefert kontinuierlich dadurch Strom, daß die zu oxidierende Substanz, d. h. der sogenannte Brennstoff, wie z. B. Wasserstoff, der durch Spaltung von Erdgas, Methanol, Hydrazin, Ammoniak etc. gewonnen wird, und das Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, kontinuierlich zu- und die Oxidationsprodukte, z. B. Wasser, kontinuierlich abgeführt werden.

[0003] Mit Beginn des Einsatzes von polymeren Membranen als invarianter Feststoffelektrolyt richtete sich die Aufmerksamkeit auf protonenleitende Membranen auf Basis perfluorierter Sulfonsäureeinheiten enthaltender Ionomere, wie z. B. Perfluoroalkyl-Sulfonsäure-Polymerelektrolyte. Eine derartige Membran ist beispielsweise unter der Marke Nafion® von Du Pont erhältlich. Solche Membranen sind heterogene Systeme. Die hydrophilen und hydrophoben Polymerbausteine bilden eine Clusterstruktur, in die, als Voraussetzung für eine hohe Leitfähigkeit, Wasser eingelagert wird. Der Ladungstransport ist bei diesen heterogenen Systemen an die flüssige, d. h. wässrige Phase gebunden. Die Tatsache, daß Wassermoleküle in diesen Protonenleitern als Protonencarrier fungieren, bedingt, daß die Wasserkonzentration in der Zelle konstant gehalten werden muß. Letzteres ist problematisch, da Wasser stets als Oxidationsprodukt bei der Reaktion erzeugt wird und daher kontrolliert abgeführt werden muß. Ebenfalls bedingt durch die Rolle der Wassermoleküle als Protonencarrier arbeiten die Brennstoffzellen nur bei Temperaturen unterhalb von 100°C, da bei Temperaturen oberhalb von 100°C Wasser aus den Membranen ausgetrieben wird. Damit verbunden sinkt die Leitfähigkeit, weshalb die Membranen auf einen Einsatz im Temperaturbereich unterhalb 100°C beschränkt sind (O. Savadogo et al., Journal of New Materials for Electrochemical Systems 1 (1998), S. 47-66). Ein weiteres Problem von Membranbrennstoffzellen auf Nafionbasis besteht darin, dass die verwendeten Katalysatoren im Temperaturbereich unterhalb 100°C besonders empfindlich auf Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid reagieren, und generell wenig effektiv arbeiten.

[0004] In U.S. Patent Nr. 5,525,436 wird eine polymere Feststoffelektrolytmembran beschrieben, die ein protonenleitendes Polymer umfaßt, welches bis zu Temperaturen von 400°C thermisch stabil ist. Das protonenleitende Polymer kann dabei ein basisches Polymer sein, vorzugsweise Polybenzimidazol (PBI), welches mit einer starken Säure, vorzugsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure, dotiert ist. Ein basisches Polymer, wie PBI führt bei Dotierung mit einer starken oder stabilen Säure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, zu einem Polymerelektrolyt, der ein Einphasensystem bildet, worin die Säure durch das Polymer komplexiert wird, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen heterogenen wasserhaltigen Systemen, in denen der Ladungstransport an die flüssige Phase gebunden ist.

[0005] Bei den beispielsweise in U.S. Patent Nr. 5,525,436 beschriebenen einphasigen Elektrolytsystemen werden (ebenfalls im Gegensatz zu den heterogenen Systemen), technisch relevante Leitfähigkeiten erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C erreicht. Die Leitfähigkeit der Membranen ist abhängig von der Phosphorsäurekonzentration und der Dotierungszeit, aber nicht nennenswert vom Wassergehalt. Der Säureaustrag bei Temperaturen oberhalb 100°C ist vernachlässigbar. Aus diesen Gründen und wegen der hohen Oxidationsbeständigkeit des polymeren wurden mit Phosphorsäure dotierte PBI-Membranen als Elektrolyt und Separator für Brennstoffzellen im Arbeitstemperaturbereich oberhalb von 100°C, beispielsweise etwa 160°C entwickelt.

[0006] Die Phosphorsäure dotierten PBI-Membranen werden in einem Zweistufenverfahren hergestellt, wobei in der ersten Stufe das PBI in Dimethylacetamid (DMAc), welches 2% Lithiumchlorid (LiCl) enthält, gelöst und die Lösung durch Gießen oder Sprühen in die Form eines Films gebracht wird. Nach dem Trocknen des Films wird das LiCl mit Wasser aus dem Film extrahiert. Als Zwischenprodukt wird eine amorphe und flexible Membran erhalten. In der zweiten Stufe wird die Membran mit Schwefelsäure (H₂SO₄) bzw. vorzugsweise mit Phosphorsäure (H₃PO₄) dotiert. Die erhaltene, dotierte Membran ist teilkristallin und daher zu einem gewissen Grad spröde. Die Kristallinität und damit die Sprödigkeit nimmt in Anwesenheit von Wasser, z. B. bei der Lagerung oder durch Wasser, welches beim Betrieb der Brennstoffzelle erzeugt wird, zu.

[0007] Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit wurde vorgeschlagen, z. B. in WO 00/44816, die Polymermembran aus beispielsweise PBI mit Hilfe eines Vernetzungsmittels zu vernetzen. Damit läßt sich zwar die mechanische Festigkeit erhöhen und damit das Problem der Sprödigkeit z. T. beseitigen, jedoch weisen derartige vernetzte Polymerelektrolyten eine verringerte Leitfähigkeit und Quellbarkeit mit Phosphorsäure auf.

[0008] Damit steht dem Vorteil, die beschriebenen einphasigen, Phosphorsäure-dotierten PBI-Membranen bei Temperaturen oberhalb von 100°C einsetzen zu können, eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Die Membranen können nur in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden, was Zeit- und materialaufwendig ist und somit die Produktionskosten erhöht. Die polymere Elektrolytmembran weist aufgrund der bereits anfänglich vorhandenen und noch zunehmenden Kristallinität eine zunehmende Sprödigkeit, d. h. abnehmende mechanische Festigkeit auf, die zu einer Deformation der Membran bis hin zu ihrer Zerstörung führen kann. Aus diesem Grund muß die Membran vor ihrem Gebrauch unter Wasserausschluß gelagert werden. Ferner nimmt die Leistung einer unterhalb von 100°C betriebenen Brennstoffzelle, welche derartige polymere Elektrolytmembranen aufweist, mit der Zeit ab, da die Membran in diesem Temperaturbereich Wasser aufnimmt, welches die Säure (z. B. Phosphorsäure) verdünnt und ausschwemmt.

[0009] Zur Vereinfachung des zweistufigen Herstellungsverfahrens wird in U.S. Patent Nr. 5,716,727 ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von mit Phosphorsäure dotierten PBI-Membranen vorgeschlagen. Dabei wird eine Lösung, bestehend aus PBI, Phosphorsäure und Trifluoressigsäure als Lösungsmittel, hergestellt und durch Gießen nach Ver-

dampfen des Lösungsmittels zu einer Membran geformt.

[0010] Dieses Verfahren gestattet es zwar, eine mit Phosphorsäure dotierte PBI-Membran in einem einzigen Verfahrensschritt herzustellen, jedoch weist auch dieses Verfahren gravierende Nachteile auf. Zunächst weist die erhaltene Membran ebenfalls eine anfänglich bereits vorhandene und zunehmende Kristallinität und damit Sprödigkeit mit den vorstehend beschriebenen Nachteilen auf. Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die zwangsweise Verwendung von Trifluoressigsäure. Trifluoressigsäure ist leicht flüchtig, äußerst aggressiv, toxisch und weist einen niedrigen Flammpunkt auf. Deshalb kann dieses Verfahren nur in geschlossenen Systemen und unter erhöhten Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden. Jedenfalls ist das vorgeschlagene Verfahren jedoch wegen der schwierig zu entsorgenden Trifluoressigsäure sehr umweltbelastend.

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, eine protonenleitende Elektrolytmembran zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Elektrolytmembranen nicht aufweist. Insbesondere soll eine protonenleitende Elektrolytmembran bereitgestellt werden, die eine hohe, konstante Leitfähigkeit, eine hohe mechanische Stabilität und Flexibilität und eine ausgezeichnete chemische und thermische Beständigkeit aufweist und die in einem weiten Temperaturbereich von unterhalb 100°C bis 200°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden kann.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein einfaches Verfahren anzugeben, mit dem die erfindungsgemäße protonenleitende Elektrolytmembran kostengünstig und umweltschonend hergestellt werden kann.

[0013] Schließlich ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Brennstoffzelle zur Verfügung zu stellen, welche die erfindungsgemäße protonenleitende Elektrolytmembran enthält.

[0014] Diese Aufgaben werden durch die in den Ansprüchen definierten Gegenstände gelöst.

[0015] Die Erfindung beruht dabei auf der Erkenntnis, daß eine ein Einphasensystem darstellende, protonenleitende Elektrolytmembran mit hoher mechanischer Stabilität und Flexibilität, ausgezeichneter chemischer und thermischer Beständigkeit und hoher konstanter Leitfähigkeit, die in einem weiten Temperaturbereich von etwa Raumtemperatur bis 200°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden kann, in einem einstufigen Verfahren ohne Einsatz problematischer Ausgangsmaterialien auf einfache Weise hergestellt werden kann, indem mindestens ein Basismaterial zusammen mit mindestens einem Dotierungsmittel und gegebenenfalls einem Vernetzer in einem Lösungsmittel gelöst werden, wobei das Dotierungsmittel das Reaktionsprodukt einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, wobei das Reaktionsprodukt eine acide Hydroxylgruppe aufweist, danach die Lösung in die Form eines Films gebracht wird und anschließend das Lösungsmittel zum Beispiel durch Verdampfen entfernt wird, wodurch die erfindungsgemäße dotierte protonenleitende Elektrolytmembran erhalten wird.

[0016] Die erfindungsgemäß zur Herstellung der Elektrolytmembran verwendete Lösung weist ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften auf. Dies gestattet ein problemloses, in der Film- bzw. Membranherstellung häufig eingesetztes Maschinenziehen der Lösung, wodurch eine sehr gleichmäßige Membran erhalten werden kann.

[0017] Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Elektrolytmembran bereit, bei dem man in einer einzigen Stufe ein keramisches Material als ein Basismaterial (welches einem Fachmann auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik bekannt ist) oder ein Gemisch von keramischen Materialien als Basismaterial mit einem Dotierungsmittel, welches das Reaktionsprodukt von einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, wobei das Reaktionsprodukt eine acide Hydroxylgruppe aufweist, in einem Lösungsmittel imprägniert bzw. benetzt bzw. tränkt; und das Lösungsmittel entfernt.

[0018] Da weder bei der Herstellung noch beim bestimmungsgemäßen Gebrauch der Membran für die Protonenleitung Wasser benötigt wird und da auch das Dotierungsmittel weder Wasser enthält, noch wasserlöslich ist oder Wasser aufnimmt (also nicht hygroskopisch ist) ist die ein Einphasensystem darstellende Membran amorph und behält ihre ausgezeichnete Stabilität und Flexibilität bei, da ein zur Ausbildung und zum Fortschreiten der Kristallinität führende Substanzen wie H_3PO_4 nicht enthalten sind. Weil das Dotierungsmittel, wie erwähnt, weder wasserlöslich noch hygroskopisch ist, sind keine besonderen Vorkehrungen zum Wasserausschluß bei der Lagerung notwendig und die Membran kann problemlos über lange Zeit ohne Veränderung ihrer Filmeigenschaften unter normalen Bedingungen gelagert werden. Überdies wirkt das Dotierungsmittel in den erfindungsgemäßen Elektrolytmembranen als Weichmacher. Ebenfalls aufgrund der Wasserunlöslichkeit des Dotierungsmittels findet keine Verdünnung während des Betriebs der Brennstoffzelle wegen des dabei erzeugten Wassers statt und somit wird das Dotierungsmittel auch nicht aus der Membran ausgetrieben. Dies führt zum einen dazu, daß die Membran ihre hohe Leitfähigkeit über lange Zeit konstant beibehält, wodurch die Brennstoffzelle über lange Zeit mit konstant hoher Leistung betrieben werden kann, und zum anderen, daß die Brennstoffzelle in einem weiten Temperaturbereich, beispielsweise zwischen etwa 20°C und etwa 200°C, vorzugsweise zwischen etwa 50°C und etwa 200°C und besonders bevorzugt zwischen etwa 140°C und etwa 180°C, oder sogar über 200°C betrieben werden kann.

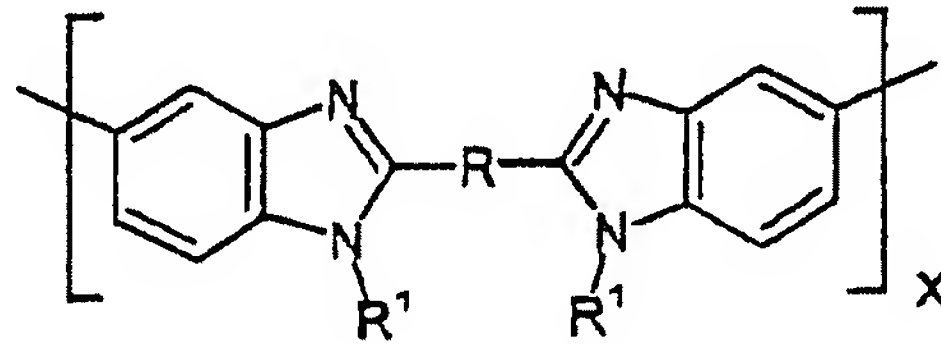
[0019] Bei herkömmlichen, einphasigen, mit z. B. Phosphorsäure dotierten PBI-Membranen für Brennstoffzellen ist es notwendig, daß das Dotierungsmittel im molaren Überschuß in dem die Membran bildenden Polymer zugegen ist. So offenbart beispielsweise U.S. Patent Nr. 5,525,436 eine Konzentration des Dotierungsmittels (Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure) von mindestens 200 Mol-% bis hin zu 470 Mol-% Säure, d. h. 2 bis 4,7 Moleküle Säure auf jede Polymerwiederholungseinheit.

[0020] Hier liegt ein weiterer erheblicher Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrolytmembran, bei der eine ausgezeichnete Leitfähigkeit der Elektrolytmembran und eine daraus sich ergebende hohe Leistung der Brennstoffzelle bereits mit einer wesentlichen niedrigeren Konzentration des Dotierungsmittels erreicht werden kann. In den erfindungsgemäßen Elektrolytmembranen führt eine Konzentration von etwa 20 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der getrockneten dotierten Membran zu einer ausgezeichneten und konstanten Leistung der Brennstoffzelle. Überraschenderweise läßt sich die Leistung der Brennstoffzelle sogar noch steigern, wenn die Konzentration des Dotierungsmittels unter 30 Gew.-%, vorzugsweise bis etwa 20 Gew.-%, gesenkt wird. Die herabgesetzte Konzentration des Dotierungsmittels, verbunden mit der Tatsache, daß erfindungsgemäß nicht die freie Säure als Dotierungsmittel eingesetzt

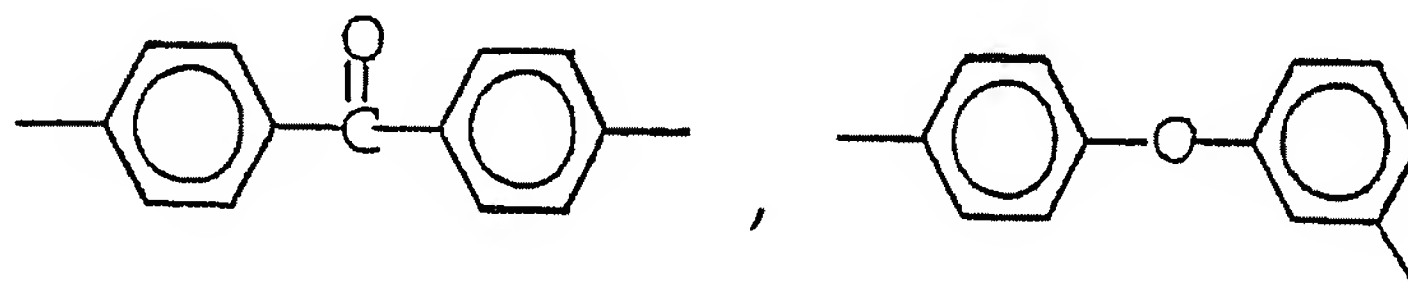
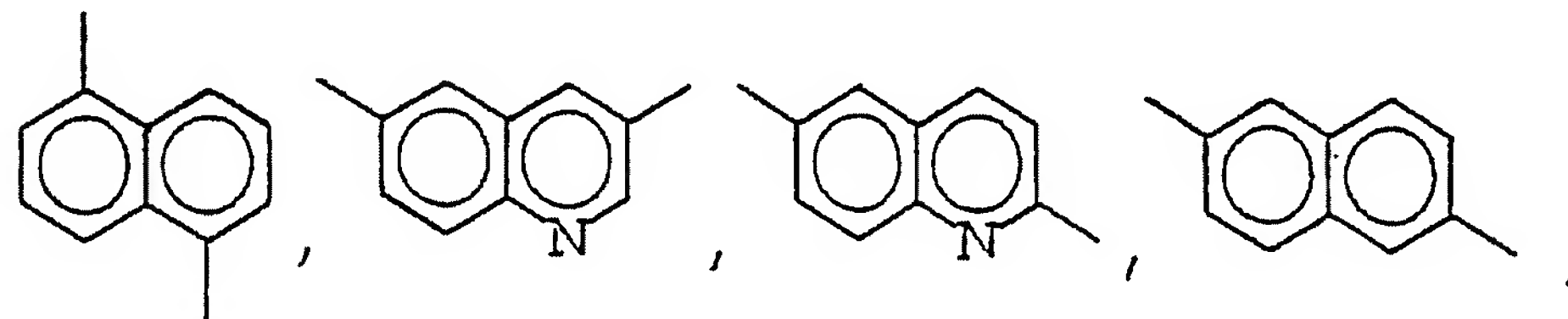
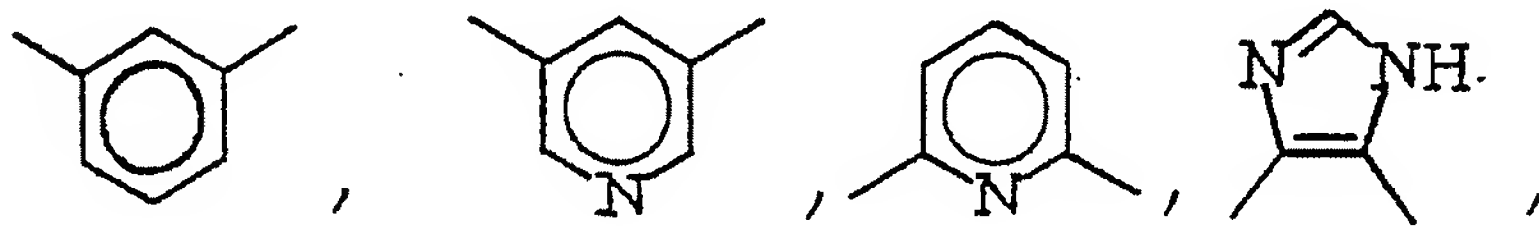
wird, sondern ein Reaktionsprodukt einer mehrbasigen starken anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung, beispielsweise ein Diester der Phosphorsäure, führen überdies zu einer längeren Lebensdauer der Membran in der Brennstoffzelle.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung können ein oder mehrere Polymere und/oder ein oder mehrere keramische Materialien als Basismaterial für die protonenleitende Elektrolytmembran verwendet werden.

[0022] Vorzugsweise werden wegen ihrer ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation und wegen ihrer hohen thermischen Stabilität basische Polymere verwendet. Geeignete basische Polymere schließen Polybenzimidazol, Polypyridin, Polypyrimidin, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) ein. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß basische Polymere mit der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel:

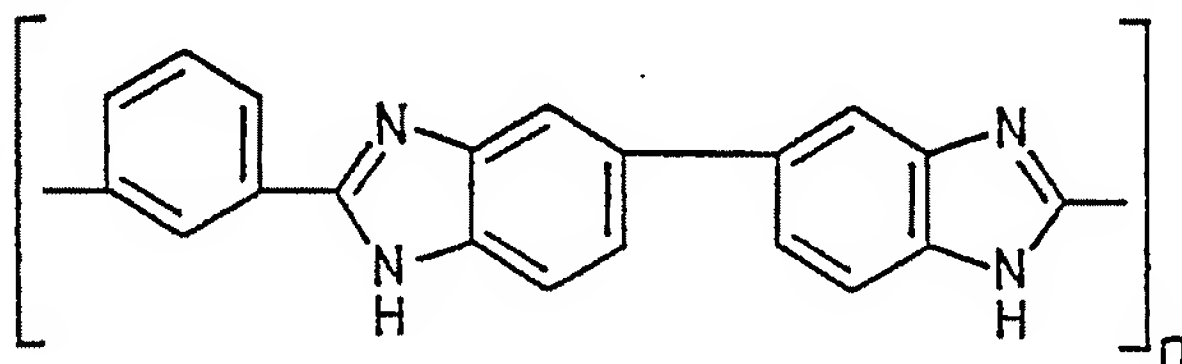


wobei R



oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe, wie eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte, gegebenenfalls perfluorierte Kohlenwasserstoffgruppe ist.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt ist Polybenzimidazol (PBI) mit der Formel



[0024] Sofern die mechanische Festigkeit der Elektrolytmembran noch weiter erhöht werden soll oder wenn ein Polymer mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht eingesetzt wird, kann der für die Herstellung der Membran verwendeten Lösung ein Vernetzer zugesetzt werden. Hierfür kommen prinzipiell alle mindestens zwei funktionale Gruppen aufweisenden Verbindungen in Frage, welche mit dem bzw. den verwendeten Polymer bzw. Polymeren unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren können. Bevorzugt sind dabei Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül. Besonders bevorzugt ist bei den erfindungsgemäßen Elektrolytmembranen, insbesondere denen auf Basis von PBI, 1,4-Butandiol diglycidylether als Vernetzer.

[0025] Der Vernetzer kann, sofern gewünscht, in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polymer bzw. basischem Polymer und Vernetzer zugegeben werden.

[0026] Als Lösungsmittel für die zur Elektrolytmembranherstellung verwendete Lösung kommen grundsätzlich alle Lösungsmittel in Frage, in denen sich das bzw. die Polymer bzw. Polymeren löst bzw. lösen. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, umfassend N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAc) und Gemischen davon, wobei Dimethylacetamid besonders bevorzugt ist.

- [0027] Die Konzentration des bzw. der Polymer(en) in der Lösung liegt im Bereich von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% und mehr bevorzugt 25 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der fertigen, zur Membranherstellung verwendeten Lösung. Die Konzentration ist dabei abhängig von der Art des bzw. der Polymer(en), und dessen/deren Molekulargewicht und Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch sowie des Anteils einen Vernetzers. 5
- [0028] Das Dotierungsmittel für die erfindungsgemäße protonenleitende Elektrolytmembran ist das Reaktionsprodukt aus einer starken, mindestens zweibasigen anorganischen Säure und einer organischen Verbindung, die mit der anorganischen Säure kovalente Bindungen ausbilden kann. 10
- [0029] Als Säure werden vorzugsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure eingesetzt, wobei Phosphorsäure besonders bevorzugt ist. Es kann jedoch auch Perchlorsäure verwendet werden. 10
- [0030] Die organische Verbindung, welche mit der anorganischen Säure umgesetzt wird, ist ausgewählt aus der Gruppe, umfassend lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte aliphatische Alkohole mit 5 bis 20, vorzugsweise 6 bis 16, mehr bevorzugt 7 bis 12, am meisten bevorzugt 8 bis 10 Kohlenstoffatomen; gegebenenfalls substituierte aromatische Alkohole; lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte aliphatische Amine mit 5 bis 20, vorzugsweise 6 bis 16, mehr bevorzugt 7 bis 12, am meisten bevorzugt 8 bis 10 Kohlenstoffatomen; und aromatische Amine. 15
- [0031] Unter den organischen Verbindungen ist 2-Ethylhexanol und Phenol für die Umsetzung mit der anorganischen Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, besonders bevorzugt. 15
- [0032] Die Umsetzung der mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit der organischen Verbindung ist so durchzuführen, daß eine acide OH-Gruppe, d. h. eine Hydroxylgruppe der anorganischen Säure unumgesetzt bleibt. Dabei können bei einer dreibasigen Säure, wie beispielsweise Phosphorsäure, zwei der aciden OH-Gruppen über ein bifunktionale organische Verbindung, beispielsweise ein Diol verbrückt, d. h. unter Ausbildung eines Ringes beispielsweise verestert sein. 20
- [0033] Die erfindungsgemäß bevorzugten Dotierungsmittel sind Phosphorsäurediester, wie Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester und Di-phenylphosphorsäureester, wobei Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester am meisten bevorzugt ist. 25
- [0034] Die Lösung zur Herstellung der Elektrolytmembran enthält das Dotierungsmittel in einer Konzentration von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 7 bis etwa 15 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 8 bis etwa 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der Membran verwendeten Lösung. Dies führt zu einer Konzentration des Dotierungsmittels in der getrockneten Elektrolytmembran von etwa 20 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen und dotierten Membran. Das erfindungsgemäß verwendete Dotierungsmittel sollte soweit wie möglich gegen einen oxidativen Angriff beständig sein. Ferner darf das Dotierungsmittel nur zu einem vernachlässigbaren Ausmaß in Wasser löslich sein, d. h. es darf sich zu nicht mehr als etwa 3 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als etwa 2 Gew.-% in Wasser lösen. Es ist am meisten bevorzugt, daß das Dotierungsmittel in Wasser praktisch unlöslich ist. 30
- [0035] Die erfindungsgemäßen protonenleitenden Elektrolytmembranen können auf folgende Weise hergestellt werden. 35
- [0036] Das in Form eines oder mehrerer poröser Flächengebilde vorliegende Basismaterial, das beispielsweise aus einem oder mehreren Polymeren und/oder einem keramischen Material oder mehreren keramischen Materialien besteht, wird mit einem Dotierungsmittel behandelt, wobei es von dem porösen Flächengebilde als Imprägnierung aufgenommen wird. 35
- [0037] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein keramisches pulverförmiges Material als eines der Basismaterialien in einer Flüssigkeit dispergiert, und die Dispersion wird mit einem Polymer oder mit mehreren Polymeren als weitere Basismaterialien versetzt. Dann werden die Polymere gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur in Lösung gebracht und ein Dotierungsmittel hinzugefügt. Vorteilhaft ist es, wenn die Flüssigkeit gleichzeitig Lösungsmittel für die Polymere ist. Die erhaltene Dispersion mit den gelösten Polymeren und dem Dotierungsmittel wird anschließend auf eine flächige Unterlage oder durch Maschinenziehen in die Form eines Films gebracht, das Lösungsmittel wird entfernt und die erhaltene Membran gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur getrocknet. 40
- [0038] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Basismaterial, beispielsweise ein Polymer, bzw. das Gemisch aus zwei oder mehreren Basismaterialien, beispielsweise Polymere, bei erhöhter Temperatur in dem Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird unter Rühren der Vernetzer zugegeben und danach das Dotierungsmittel. Die, gegebenenfalls nach Filtration, erhaltene homogene Lösung wird mit geeigneten Mitteln, beispielsweise durch Gießen auf eine flächige Unterlage oder durch Maschinenziehen in die Form eines Films gebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und die erhaltene Membran gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur getrocknet. 45
- [0039] Die resultierende Elektrolytmembran weist eine Dicke im Bereich von etwa 10 bis etwa 200 µm, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 100 µm und mehr bevorzugt von etwa 30 bis etwa 80 µm auf. 50
- [0040] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden, nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich dabei, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht. 55

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung der dotierten Polymermembran

- [0041] 15 g Polybenzimidazol (PBI) mit einer intrinsischen Viskosität bzw. Grenzviskosität* von 0,4 dl/g werden in 35 g N,N-Dimethylacetamid (Hersteller: Sigma-Aldrich) gelöst, in dem zwei Stunden bei einer Temperatur von 170°C unter Rückfluß gekocht wird. Die Lösung wird unter Rühren mit 5 g Butandiol diglycidylether und danach mit 5 g Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester versetzt. Anschließend wird die Lösung für 15 min auf 80°C erwärmt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Nach Filtration und Entgasung der Lösung werden nun Membranen auf Glasplatten mit einem Rakelmesser hergestellt, die jeweils für eine Stunde bei 80°C, 120°C und 150°C getrocknet werden. Die Membranen kön- 65

nen einfach von der Glasplatte abgezogen und für den Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit verwendet werden.
 [0042] Eine wie oben hergestellte Membran hat eine durchschnittliche Dicke von 55 µm und ist mit 20 Gew.-% Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Membran, dotiert

- 5 – Die Viskosität wurde mit Hilfe einer 1 Gew.-%-igen Lösung des PBI's in N,N-Dimethylacetamid ermittelt. Aus dieser intrinsischen Viskosität kann mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung eine mittlere Molmasse des PBI's von 16000 g/mol errechnet werden.

10

Beispiel 2

Charakterisierung der Membran

- [0043] Die nach Beispiel 1 hergestellte Membran ist im untersuchten Temperaturbereich vollständig amorph wie Fig. 1 zeigt. Das Thermogramm (Fig. 1) wurde mit einer DSC der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 20 K/min.

- [0044] Die thermische Stabilität der Membran wurde durch TG-Messungen mittels NETZSCH TG-209 ermittelt. Die Aufheizrate betrug 10 K/min. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie sind in Fig. 2 dargestellt. Ein signifikanter Masseverlust kann erst bei Temperaturen oberhalb 250°C beobachtet werden. Die mechanische Stabilität der Membran wurde durch Berstdruckmessungen ermittelt. Hierzu wurde ein Eigenbaugerät der Firma Sartorius eingesetzt. Der Berstdruck für die untersuchten Membranen ist > 1.5 bar.

Beispiel 3

25

Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

- [0045] Für die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wird eine nach Beispiel 1 hergestellte Membran in ca. 61 cm² große quadratische Stücke geschnitten. Kommerziell erhältliche ELAT-Elektroden mit 2,0 mg/cm² Pt-Belagung und einer Fläche von 10 cm² der Firma E-TEK werden im Vakuum mit konzentrierter Phosphorsäure bei Raumtemperatur imprägniert und anschließend mit der erfindungsgemäßen Membran in eine übliche Anordnung in die Testbrennstoffzelle der Firma Fuel Cell Technologies, Inc. eingebaut. Die Zelle wird mit einem Anpressdruck von 53 N verschlossen. Bei 160°C und 3 bar Wasserstoff- und Luftdruck wird eine maximale Leistungsdichte von 0,6 W/cm und eine Stromdichte von ca. 1,7 A/cm erzielt. Dabei werden unbefeuchtete Gase eingesetzt.

35

Beispiel 4

Leistungsparameter bei 160°C

- [0046] In Fig. 3 ist der Verlauf einer Strom-Spannungskurve für eine nach Beispiel 3 hergestellte MEA bei 160°C aufgezeigt. Der Gasfluss für H₂ betrug 170 ml/min und für Luft 570 ml/min. Die Leistungsparameter wurden an einem FCATS Advanced Screener der Firma Hydrogenics Inc. ermittelt.

- [0047] Die MEA zeigt unter den angegebenen Testbedingungen eine Impedanz von 96 mΩcm² bei einer Messfrequenz von 1000 Hz.

- [0048] Die H₂-Permeabilität durch die Membran beträgt 0,06 ml/min/cm²/bar bei 160°C, gemessen mit einem H₂-Sensor der Firma Dräger.

45

Beispiel 5

Leistungsparameter bei 60°C

50

- [0049] In Fig. 4 ist der Verlauf einer Strom-Spannungskurve für eine nach Beispiel 3 hergestellte MEA bei 60°C aufgezeigt. Der Gasfluss für H₂ betrug 170 ml/min und für Luft 570 ml/min. Die Leistungsparameter wurden an einem FCATS Advanced Screener der Firma Hydrogenics Inc. ermittelt.

- [0050] Die H₂-Permeabilität durch die Membran beträgt 0,009 ml/min/cm²/bar bei 60°C, gemessen mit einem H₂-Sensor der Firma Dräger.

55

Patentansprüche

1. Protonenleitende Elektrolytmembran, umfassend mindestens ein Basismaterial und mindestens ein Dotierungsmittel, welches das Reaktionsprodukt von einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, wobei das Reaktionsprodukt eine acide Hydroxylgruppe aufweist, oder das Kondensationsprodukt dieser Verbindung mit einer mehrbasigen Säure.
2. Membran nach Anspruch 1, wobei das Basismaterial ein oder mehrere Polymere und/oder ein oder mehrere keramische Materialien enthält.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Basismaterial ein basisches Polymer ist, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polybenzimidazol, Polypyridin, Polypyrimidin, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene) oder eine Kombination von zwei oder mehreren davon.

60

65

4. Membran nach Anspruch 3, wobei das basische Polymer Polybenzimidazol ist.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die mindestens zweibasige anorganische Säure zur Herstellung des Dotierungsmittels ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Phosphorsäure und Schwefelsäure.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die mindestens zweibasige anorganische Säure Phosphorsäure ist. 5
7. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die organische Verbindung zur Herstellung des Dotierungsmittels ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Alkohole mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte aromatische Alkohole; lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Amine mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen; und aromatische Amine. 10
8. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die organische Verbindung zur Herstellung des Dotierungsmittels ein linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohol oder ein aromatischer Alkohol ist.
9. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die organische Verbindung 2-Ethylhexanol oder Phenol ist.
10. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Membran das Dotierungsmittel in einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der getrockneten dotierten Membran, enthält. 15
11. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 10, wobei das basische Polymer vernetzt ist.
12. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Dotierungsmittel in Wasser unlöslich ist. 20
13. Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Elektrolytmembran eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist.
14. Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Elektrolytmembran, wobei man in einer einzigen Stufe ein Basismaterial oder ein Gemisch von Basismaterialien und ein Dotierungsmittel, welches das Reaktionsprodukt von einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, wobei das Reaktionsprodukt eine acide Hydroxylgruppe aufweist, in einem Lösungsmittel löst; 25
die erhaltene Lösung in die Form eines Films bringt; und
das Lösungsmittel entfernt.
15. Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Elektrolytmembran, wobei man in einer einzigen Stufe ein keramisches Material als ein Basismaterial oder ein Gemisch von keramischen Materialien als Basismaterial mit einem Dotierungsmittel, welches das Reaktionsprodukt von einer mindestens zweibasigen anorganischen Säure mit einer organischen Verbindung ist, wobei das Reaktionsprodukt eine acide Hydroxylgruppe aufweist, in einem Lösungsmittel imprägniert; und 30
das Lösungsmittel entfernt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, wobei das Basismaterial ein oder mehrere Polymere enthält. 35
17. Verfahren nach Anspruch 14 oder 16, wobei das Basismaterial ein basisches Polymer oder ein Gemisch aus basischen Polymeren ist, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polybenzimidazol, Polypyridin, Polypyrimidin, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene) oder eine Kombination von zwei oder mehreren davon.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das basische Polymer Polybenzimidazol ist. 40
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei die mindestens zweibasige anorganische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Phosphorsäure und Schwefelsäure.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, wobei die mindestens zweibasige anorganische Säure Phosphorsäure ist.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 20, wobei die organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Alkohole mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte aromatische Alkohole; lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Amine mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen; und aromatische Amine. 45
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 21, wobei die organische Verbindung ein linearer oder verzweigter aliphatischer Alkohol oder ein aromatischer Alkohol ist. 50
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, wobei die organische Verbindung 2-Ethylhexanol oder Phenol ist.
24. Verfahren nach einer oder mehreren der Ansprüche 14 bis 23, wobei das Dotierungsmittel Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester oder Diphenylphosphorsäureester ist.
25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 24, wobei das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid und beliebige Gemische davon. 55
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 25, wobei das Lösungsmittel Dimethylacetamid ist.
27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 26, wobei das Dotierungsmittel Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester ist. 60
28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 27, wobei die Lösung das Dotierungsmittel in einer Konzentration von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung, enthält.
29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 28, wobei die Lösung das basische Polymer oder das Gemisch aus basischen Polymeren in einer Konzentration von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung, enthält. 65
30. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 29, wobei die Lösung mindestens ein Vernetzungsmittel, welches mindestens zwei funktionale Gruppen aufweist, in einer Konzentration von etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polymer und Vernetzer, enthält.

DE 101 55 543 A 1

31. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 30, wobei der Vernetzer mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül aufweist.

32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 31, wobei der Vernetzer 1,4-Butandioldiglycidylether ist.

5 33. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 32, wobei das Dotierungsmittel in Wasser unlöslich ist.

34. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 33, wobei die Lösung durch Maschinenziehen in die Form eines Films gebracht wird.

10 35. Brennstoffzelle, umfassend mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit, wobei jede Membran-Elektroden-Einheit eine protonenleitende Elektrolytmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 aufweist, die in Kontakt mit zwei Elektroden steht und zwischen den Elektroden so angeordnet ist, daß diese voneinander getrennt sind.

36. Brennstoffzelle nach Anspruch 35, welche im Temperaturbereich zwischen etwa 20°C und etwa 200°C eingesetzt werden kann.

15 37. Brennstoffzelle nach Anspruch 36, welche im Temperaturbereich zwischen etwa 50°C und etwa 200°C eingesetzt werden kann.

38. Brennstoffzelle nach Anspruch 37, welche im Temperaturbereich zwischen etwa 140°C und etwa 180°C eingesetzt werden kann.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

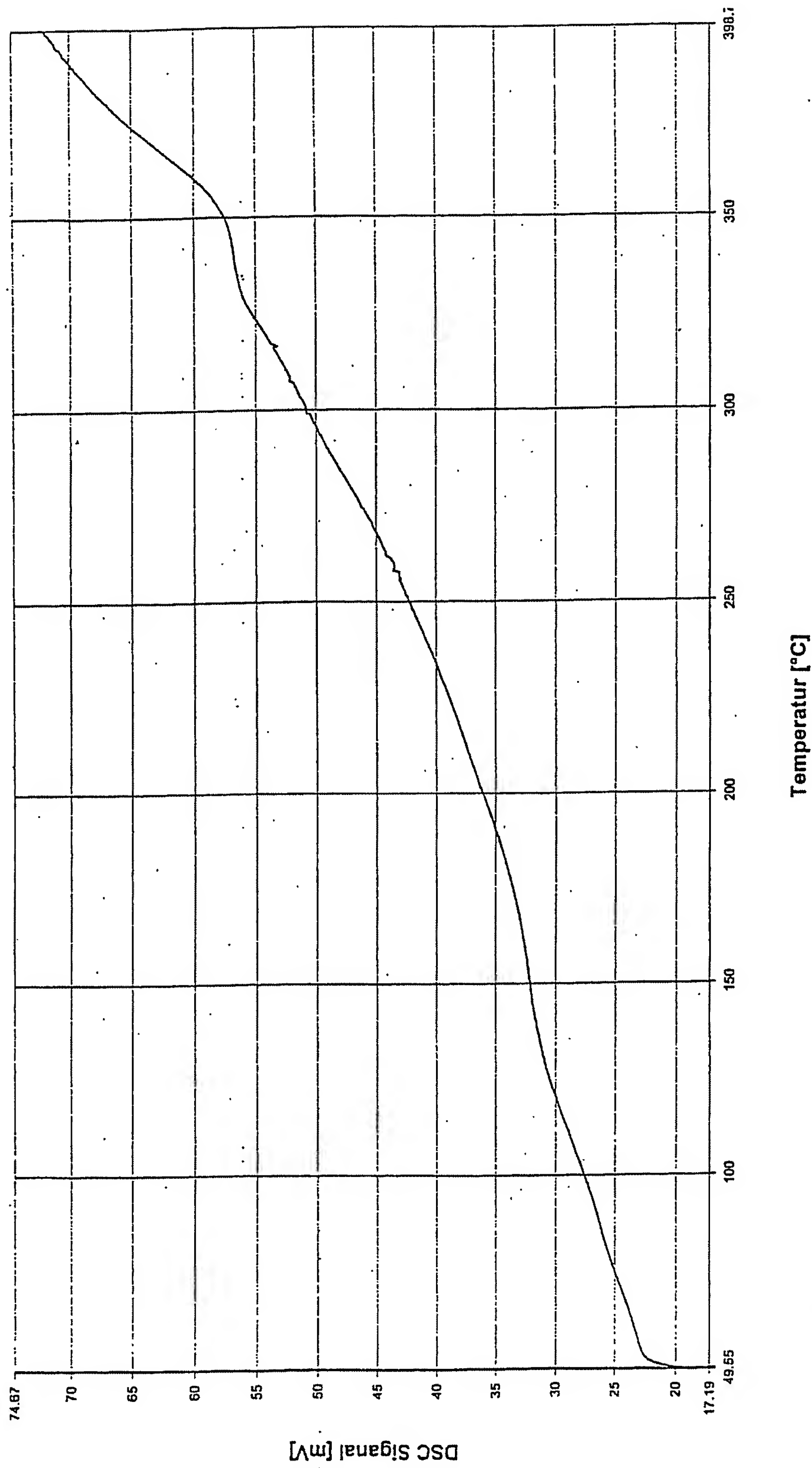


Fig. 1

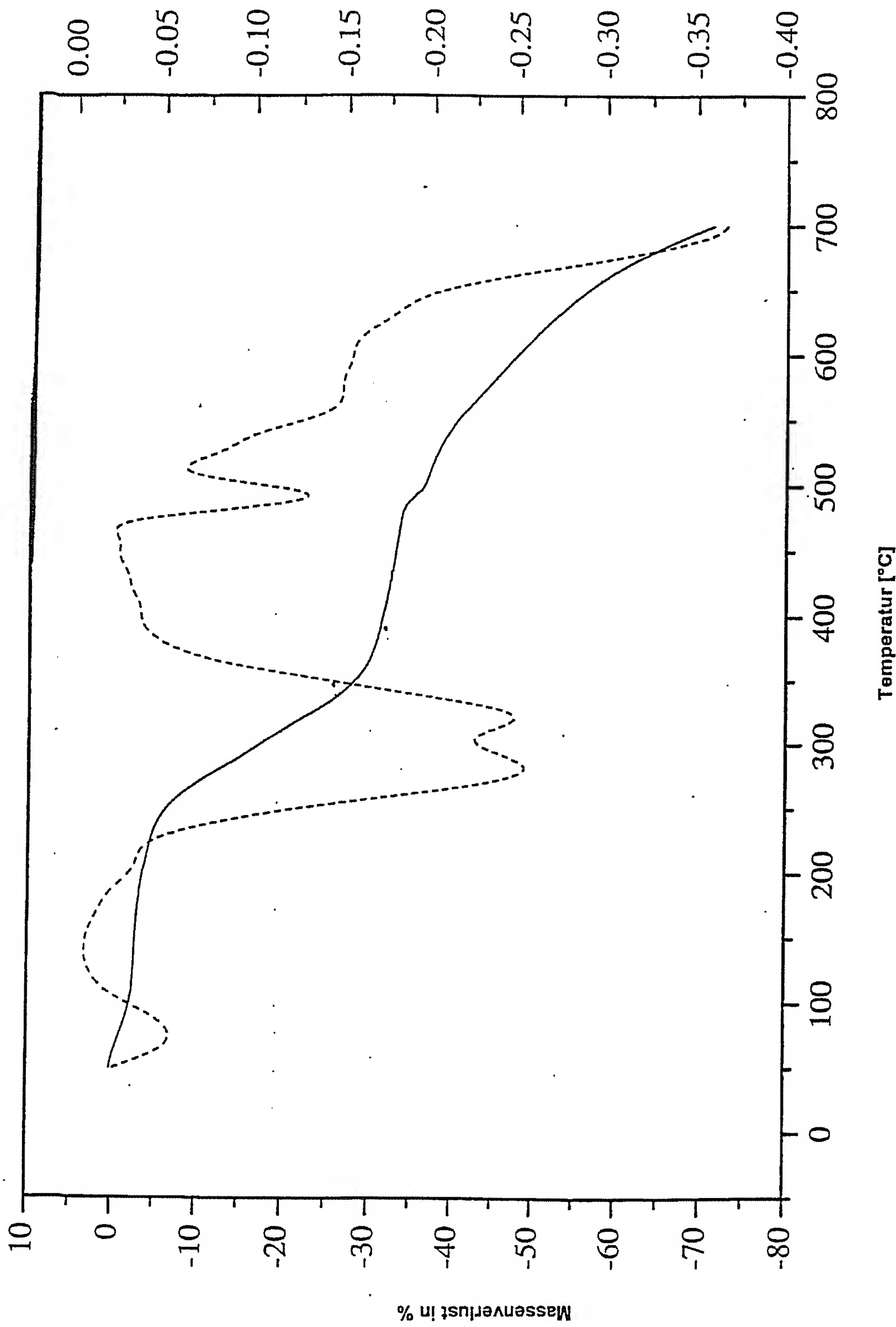


Fig. 2

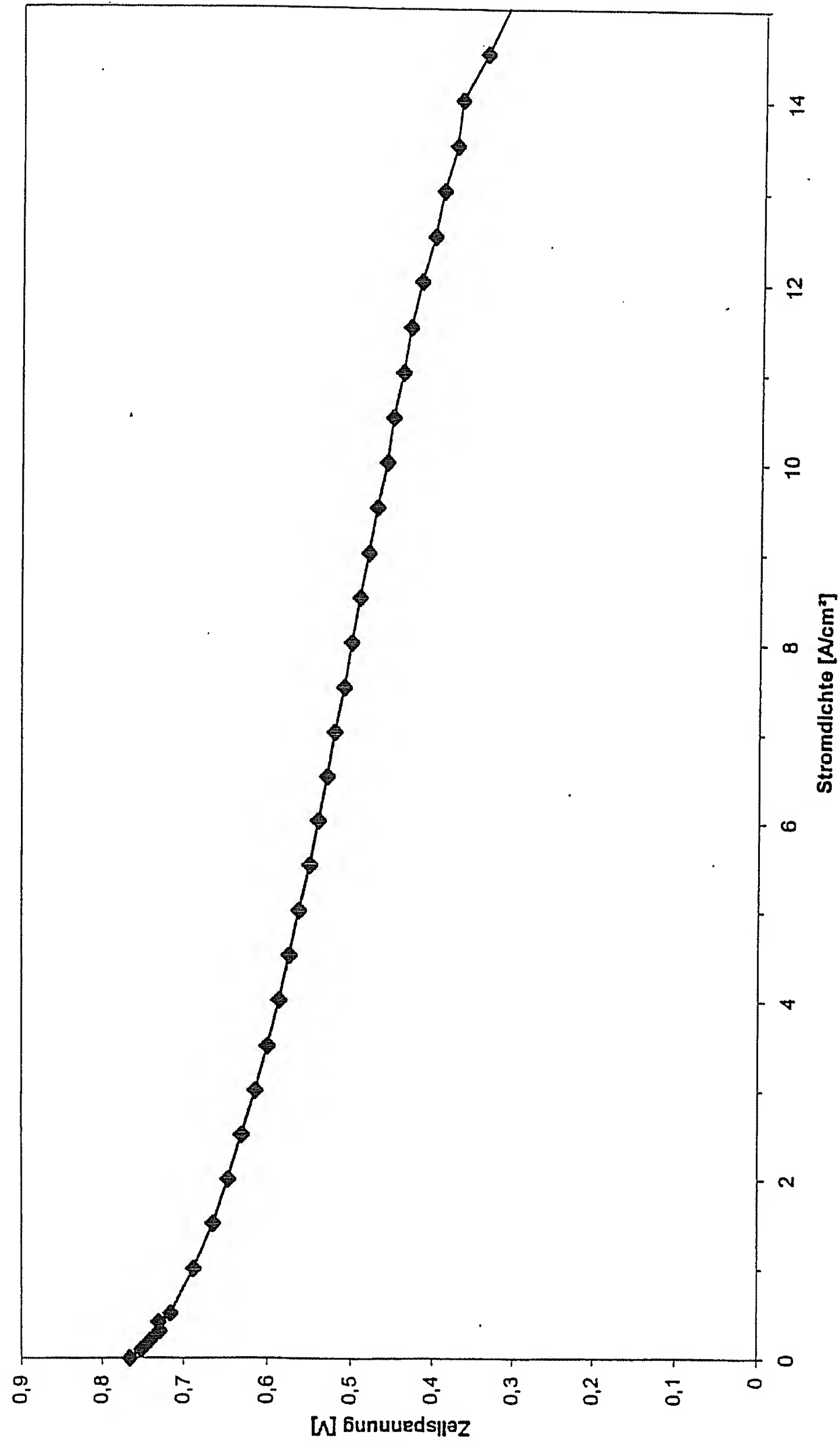


Fig. 3

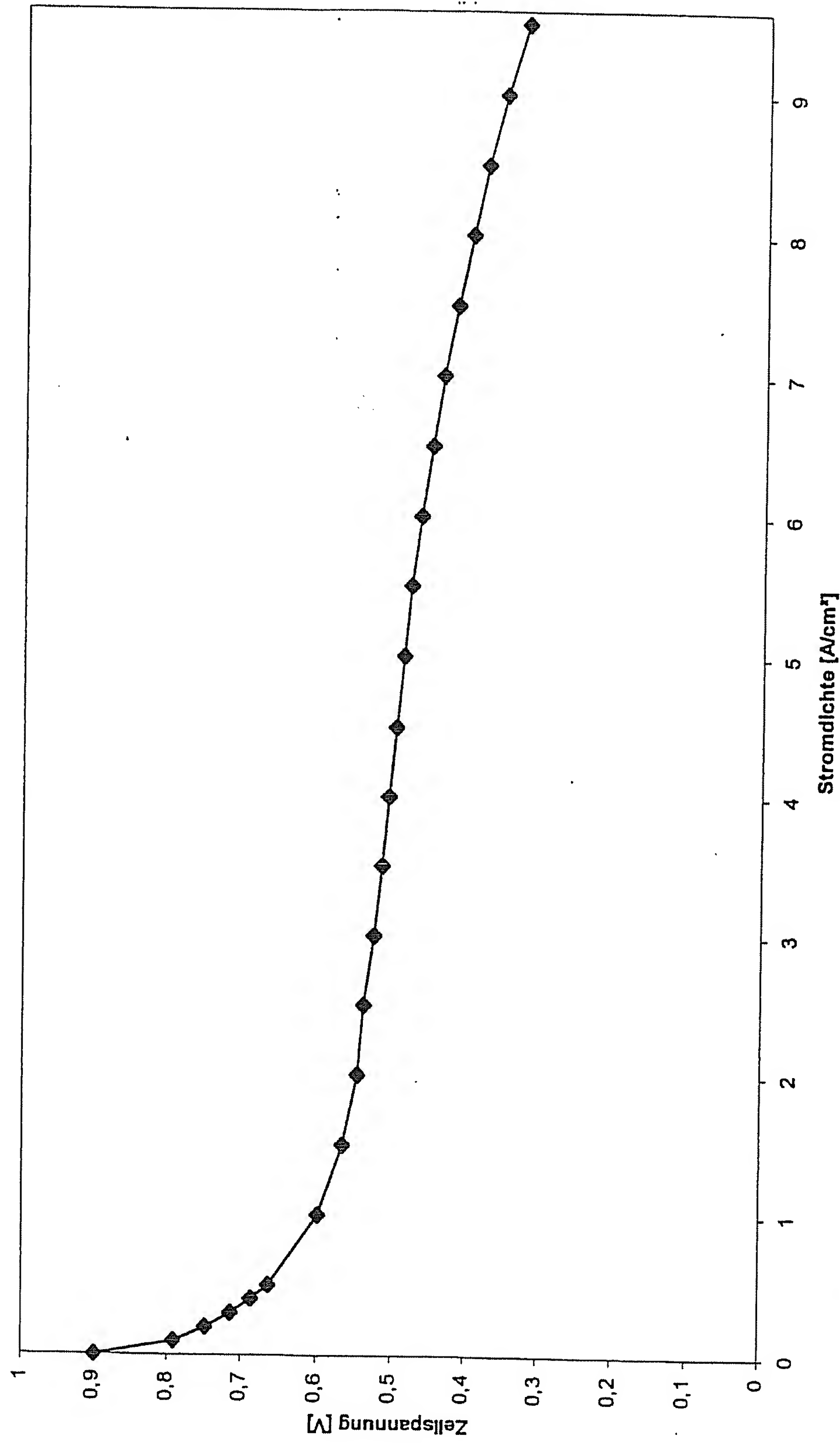


Fig. 4